

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

THIS PAGE BLANK (USPTO)

51

BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

DEUTSCHES PATENTAMT



Int. Cl.:

C 08 j - 1/50

B 29 d - 9/00; C 08 b - 29/38;

C 08 f - 47/22; C 08 g - 53/20;

C 08 j - 1/04; D 01 f

52

Deutsche Kl.:

39 b7 - 1/50; 29 b - 3/60; 39 a3 - 9/00;

39 b1 - 29/38; 39 b4 - 47/22;

39 b5 - 53/20; 39 b7 - 1/04

10

11

21

22

44

Auslegeschrift 1 290 717

Aktenzeichen: P 12 90 717.4-43 (P 27362)

Anmeldetag: 15. Juni 1961

Auslegetag: 13. März 1969

Ausstellungspriorität: —

30

Unionspriorität

32

Datum:

15. Juni 1960

28. Februar 1961

33

Land:

V. St. v. Amerika

31

Aktenzeichen:

36407

92330

54

Bezeichnung:

Modifizieren der Oberflächeneigenschaften geformter
Polymerisatgebilde

61

Zusatz zu:

—

62

Ausscheidung aus:

—

71

Anmelder:

E. I. du Pont de Nemours and Company, Wilmington, Del. (V. St. A.)

Vertreter:

Abitz, Dr.-Ing. Walter, Patentanwalt, 8000 München

72

Als Erfinder benannt:

McBride, Richard Thomas;
Wolinski, Leon Edward: Buffalo, N. Y. (V. St. A.)

56

Für die Beurteilung der Patentfähigkeit in Betracht gezogene Druckschriften:

—

DI 1 290 717

Die Oberflächeneigenschaften von geformten Gebilden aus Polymerisaten sind von wichtigem Einfluß auf die Verwendbarkeit bei verschiedenen technischen Zwecken. Fluorkohlenstoffpolymerisate z. B. sind für ihre Beständigkeit gegen die meisten Chemikalien und Lösungsmittel bekannt und eignen sich infolgedessen gut als Auskleidungen von Rohren und Behältern, in denen korrosive Chemikalien gefördert oder aufbewahrt werden. Es ist jedoch außerordentlich schwer, diese Polymerisate an alle anderen Stoffe, einschließlich andere Fluorkohlenstoffpolymerisate, zu binden.

Es ist häufig erwünscht, der Oberfläche solcher Folien, wie Folien aus Polyvinylchlorid, Polyester oder Vinylchloridpolymerisaten und -mischpolymerisaten, einen geeigneten Farbstoff zuzuführen, aber die gewöhnlichen Farbstoffe haben eine sehr geringe Affinität für die Oberflächen solcher geformter Gebilde.

Es ist bekannt, daß Folien, wie diejenigen aus regenerierter Cellulose, durch Aufbringung geeigneter Überzüge, die sie feuchtigkeitsdicht, gegen den Hindurchtritt organischer Dämpfe beständig und heißsiegelbar machen, eine viel größere Anwendbarkeit erhalten können. Zur Erzielung einer angemessenen Haftung der Überzüge an der Grundfolie muß man verschiedene Verankerungsbehandlungen anwenden, wie eine Imprägnierung der Grundfolie mit reaktionsfähigen, auf Wärme ansprechenden Harzen. Es besteht ein dringender Bedarf an einem einfachen Mittel zur Erzielung eines Haftens der Überzüge.

Bei Polyolefinfolien, wie solchen aus Polyäthylen, ist es bekannt, das Haftungsvermögen an verschiedenen anderen Stoffen, wie Klebstoffen, Druckfarben u. dgl., durch eine elektrische Entladungsbehandlung zu verbessern. Bei den nicht behandelten Folien wie auch den auf diesem Wege behandelten Folien ist jedoch das Gleitvermögen der Oberfläche und, in einigen Fällen, die Heißsiegelbarkeit unzulänglich.

Viele der oben erläuterten Polymerisatfolien zeigen eine starke Neigung zur Ansammlung statischer Ladungen. Es ist erwünscht, ein einfaches Mittel zur Verfügung zu haben, um die verschiedenen Folien in diesen verschiedenen Beziehungen zu verbessern.

Die vorliegende Erfindung stellt eine einfache und wirksame Behandlung der Oberflächen von geformten Gebilden aus Polymerisaten zwecks Verbesserung ihrer Oberflächeneigenschaften zur Verfügung.

Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Modifizierung der Oberflächeneigenschaften von geformten Polymerisatgebilden, bei dem die Oberfläche eines geformten Polymerisatgebildes der Einwirkung einer elektrischen Entladung in einer gasförmigen Atmosphäre unterworfen wird. Erfindungsgemäß soll die gasförmige Atmosphäre im wesentlichen aus dem Dampf eines organischen Behandlungsmittels mit einem Dampfdruck von mindestens 1 mm Hg bei 60°C gebildet werden, wobei das Behandlungsmittel eine polymerisierbare organische Verbindung, eine nicht polymerisierbare organische Verbindung mit austauschbaren Wasserstoffatomen oder ein Perhalogenkohlenwasserstoff mit einer Dissoziationsenergie der Kohlenstoff-Halogen-Bindung unterhalb 100 kcal ist und die Energie der elektrischen Entladung unterhalb 15 eV liegt.

Die Dauerhaftigkeit der bei dieser Behandlung erzielten Wirkung wird im allgemeinen verstärkt, wenn man auf die frisch behandelte Oberfläche einen Poly-

merisatüberzug aufbringt und/oder die behandelte Oberfläche erhitzt.

Bei der Durchführung der Oberflächenbehandlung gemäß der Erfindung kann die Spannungsdifferenz zwischen den Elektroden von sehr niedrigen Werten in der Größenordnung von 100 V bis zu pulsierenden Spannungen von 100 000 V und darüber betragen. Im allgemeinen hält man die Spannung vorzugsweise über 2000 V. Man kann mit Frequenzen von 60 bis zu 500 000 Hz und darüber arbeiten. Frequenzen im Bereich von 300 000 bis 500 000 Hz werden bevorzugt, um eine wirksame Behandlung bei der Praxis wirklich gerecht werdenden Behandlungszeiten zu erzielen. Der an die Elektroden angelegte Strom kann bis zu 5,5 RF-A (RF = Radio-Frequenz, d. h. eine Frequenz von etwa 15 000 bis 10^{11} Schwingungen/Sekunde) oder mehr betragen; zur Erzielung optimaler Ergebnisse arbeitet man vorzugsweise im Bereich von 0,3 bis 2,1 RF-A. Die an die Elektroden angelegte Leistung kann von 10 Watt/2,5 cm Elektrodenlänge bis 100 Watt/2,5 cm Elektrodenlänge betragen. Die Energie der elektrischen Entladung liegt unterhalb 15 eV und ist nicht mit den bisher zur Behandlung von Polymerisatoberflächen angewandten Bestrahlungen bei hoher oder mittlerer Energie zu verwechseln.

Der Elektrodenabstand liegt zwischen 0,13 und 6,4 mm, die Dauer der Einwirkung der elektrischen Entladung zwischen $1 \cdot 10^{-5}$ und 60 Sekunden, vorzugsweise nicht weniger als $4 \cdot 10^{-4}$ Sekunden.

Typische Beispiele für geeignete Behandlungsmittel sind polymerisierbare Verbindungen, wie Glycidylmethacrylat, Methylmethacrylat, Acrylnitril, Cyclopentadien, Styrol, p-Chlorstyrol, Vinylbutyläther, Methylvinylketon, Vinylacetat, Hexen-1 und N-Vinyl-2-pyrrolidon. Zu typischen nicht polymerisierbaren Behandlungsmitteln gehören Xylol, Hexan, Cyclohexan, Tetrachlorkohlenstoff, Chloroform, Tetrahydrofuran, Diäthylsulfon und Tetraisopropyl titanat. Um den Transport des organischen Dampfes zu dem Elektrodenspalt zu erleichtern, kann man mit Trägergasen arbeiten, welche die Wirkung des organischen Dampfes nicht stören, wie Stickstoff oder Kohlendioxyd.

Der Behandlung gemäß der Erfindung kann in wirksamer Weise im wesentlichen jedes geformte Gebilde aus Polymerisaten unterworfen werden. Typische Gebilde, deren Oberflächen der vorliegenden Behandlung zugänglich sind, sind solche aus Perfluorkohlenstoffpolymerisaten, Vinylfluoridpolymerisaten, Vinylidenfluoridpolymerisaten, Vinylchloridpolymerisaten, Vinylidenchloridpolymerisaten, Vinylacetatpolymerisaten, Polyolefinen, wie Polyäthylen, Polypropylen und Polybuten-1, Polystyrol, Linearpolyester, wie Polyäthylenterephthalat, Polyamide, Acrylnitrilpolymerisate, Acrylsäure- und Methacrylsäureesterpolymerisate, Polyurethane, Polycarbonate, regenerierte Cellulose, Celluloseacetat, Celluloseäther, Polyacetale, Polyspiroacetale, wie diejenigen, die mit Pentaerythrit und Dialdehyden erhalten werden, Cumaron-Indolharze, Epoxyharze, Phenolaldehydharze, Harnstoffformaldehydharze, Melaninformaldehydharze, Isocyanatharze, Proteinplaste usw. Der Behandlung ist jedes geformte Gebilde zugänglich, z. B. Folien und Filme (in Form der selbsttragenden Folie wie auch des auf einer Unterlage befindlichen Films), Fäden und Fasern und geschäumte Gebilde.

Die Dauerhaftigkeit der erfindungsgemäß an der Oberfläche des Perfluorkohlenstoffpolymerisats er-

haltenen Wirkung, d. h. der Zeitraum, der zwischen der Behandlung und dem wirksamen Einsatz des behandelten Gebildes zur Herstellung von Schichtstoffen u. dgl. liegen kann, wird erheblich verbessert, indem man (1) die Oberfläche des behandelten Gebildes mindestens 1 Stunde auf mindestens 150° C erhitzt oder (2) die Oberfläche des frisch behandelten Gebildes mit einem Polymerisat, vorzugsweise einem polymeren Kleb-Überzug, versieht oder (3) diese Stufen (1) und (2) kombiniert. Darüber hinaus hat sich gezeigt, daß eine Wärmebehandlung, wie die in Stufe (1) definierte, es ermöglicht, das Haftungsvermögen der mit der elektrischen Entladung behandelten Oberflächen, die lange Zeit vor der Verwendung gelagert worden sind, zu erneuern.

Aus der britischen Patentschrift 848 414 und den deutschen Auslegeschriften 1 062 007 und 1 042 520 war es bekannt, Kunststoffe, wie Polyäthylen, in Form von Formkörpern oder Folien mit energiereichen Strahlen, insbesondere mit UV-Strahlen, im Wellenbereich von 200 oder mehr Millimikron in Gegenwart von bestimmten Sensibilisatoren zu behandeln. Bei dieser Behandlungsweise sind einerseits längere Behandlungszeiten erforderlich, außerdem erfolgt eine nicht nur oberflächliche Vernetzung der Polymerisate, durch welche die Gesamteigenschaften der Polymerisate und der daraus gebildeten Formteile, also nicht nur die Oberflächeneigenschaften, verändert werden. In vielen Fällen ist es aber nicht erwünscht, daß durch die Behandlung der Kunststoffformkörper eine Veränderung der Polymerisateigenschaften stattfindet.

Bei dem erfindungsgemäßen Verfahren wird die bekannte Oberflächenbehandlung von thermoplastischen Formkörpern mittels elektrischer Entladungen erheblich verbessert, weil durch die Gegenwart bestimmter organischer Behandlungsmittel gleichzeitig das Gleitvermögen der Oberflächen und allgemein auch die Heißsiegelbarkeit erheblich verbessert werden, ohne daß in die Tiefe gehende Veränderungen bei den Polymerisatgebilden auftreten. Dies stellt auch eine erhebliche Verbesserung gegenüber den aus der britischen Patentschrift 715 914 und der deutschen Auslegeschrift 1 019 017 bekannten Verfahren zur

Oberflächenbehandlung thermoplastischer Stoffe mit Korona- bzw. Sprühentladungen dar.

Beispiel 1

Eine Folie von 0,25 mm Dicke (91,4 cm breit), erhalten durch Auspressen einer Schmelze eines Mischpolymerisats aus Tetrafluoräthylen und Hexafluorpropen (Gewichtsverhältnis 85:15) der in der USA-Patentschrift 2 946 763 beschriebenen Art durch einen Trichterschlitze bei 385° C, wird mit einer Geschwindigkeit von 1,5 m/Min. (Kontaktzeit $2 \cdot 10^{-2}$ Sekunden) zwischen einem Elektrodenpaar hindurchgeführt, das an einen Hochfrequenz-Funkeninduktor angeschlossen ist. Die Elektroden sind in einem Abstand von 1,02 mm vorgesehen, und die Leistungseinstellung des Induktors beträgt 7,0, was einem den Elektroden zugeführten Strom von ungefähr 1,3 RF-A entspricht. Zwischen den Elektroden wird eine Atmosphäre von Glycidylmethacrylat und Stickstoff aufrechterhalten, indem man durch flüssiges Glycidylmethacrylat einen Stickstoffstrom (ungefähr 113 l/Min.) hindurchführt und die Abgase über die Elektrode leitet. Wenn die Folie das Elektrodenpaar verläßt, ist an ihrer Oberfläche eine dünne Ablagerung festzustellen. In einer Reihe von Versuchen wird dann das Haftungsvermögen der behandelten Oberflächen bestimmt. Man spritzt hierzu auf die behandelte Folienoberfläche einen Überzug eines in Methyläthylketon gelösten Epoxyharzes auf. Die überzogene Folie, die auf den Quadratmeter 2 g Epoxyharz aufweist, wird dann mit 12,2 m/Min. durch einen auf 80° C gehaltenen 3,7-m-Trockner geführt. Man bringt dann auf die überzogene Folienoberfläche und auf die Oberfläche eines Streifens kaltgewalzten Stahls ein Klebstoffgemisch auf, das ein Epoxyharz und etwa 1% eines Härters vom Amintyp enthält. Die den Klebstoff tragenden Oberflächen werden dann bei 5,3 kg/cm² Druck 20 Minuten bei 70° C zusammengepreßt. Man läßt den Schichtstoff auf Raumtemperatur abkühlen und bestimmt die Bindungsfestigkeit auf einem Prüfgerät bei einer Abziehung unter 90° C. Zum Vergleich wird eine Probe der behandelten Folie ohne den Klebstoffüberzug mittels Wärme und Druck allein auf die Stahloberfläche auflaminiert. Ergebnisse:

Tabelle I

Alterungszeit vor der Schichtstoffbildung Stunden	Bindungsfestigkeit der Laminierung (ohne Klebstoff) g/2,5 cm	Bindungsfestigkeit der laminierten überzogenen Oberfläche g/2,5 cm	Kontrollprobe (nur elektrische Entladung) g/2,5 cm
0	5000 bis 9000	5000 bis 10 000	100 bis 300
1392	keine	3 000	

Beispiel 2 bis 20

Nach der Arbeitsweise des Beispiels 1 werden an Stelle des Glycidylmethacrylats die nachfolgend genannten Verbindungen und an Stelle des Mischpolymerisats nach Beispiel 1 die genannten verschiedenen Substrate eingesetzt. Die behandelten Folien (jeweils 15,2 cm breit) werden auf Benetzbarkeit, Festigkeit der Klebbindung und Abfärbbarkeit geprüft. Die Verbesserung der Benetzung wird bestimmt, indem man den Kontaktwinkel bestimmt.

Die Verbesserung der Haftung wird bestimmt, indem man die Abziehkräfte von Folie-Folie-Schicht-

stoffen durch Auseinanderziehen derselben ermittelt. Die Schichtstoffe werden hergestellt, indem man auf den Oberflächen einen Klebstoff ausbreitet und die den Klebstoff tragenden Oberflächen 10 Minuten bei 120° C und einem Druck von 5,3 kg/cm² zusammenpreßt.

Die Anfärbbarkeit der Oberfläche wird visuell bestimmt, nachdem die behandelte Folie etwa 2 Stunden bei 80° C mit einer 3%igen wäßrigen Lösung eines roten Farbstoffes behandelt worden ist.

Die Ergebnisse der Behandlungen sind in der folgenden Tabelle erläutert.

Tabelle II

Bei- spiel	Substrat	Atmosphäre	Kontaktwinkel Grad	Haftfestigkeit g/2,5 cm	Anfärb- barkeit
2	TFE/HFP*)	N ₂ /Toluol-2,4-diisocyanat Kontrollprobe ohne Behandlung	24 112	4920 500	
3	TFE/HFP	N ₂ /Vinylacetat Kontrollprobe	40 112	4820 500	gut schlecht
4	TFE/HFP	2-Vinylpyrrolidon	33	9000	
5	TFE/HFP	N ₂ /Acrylnitril	36	6300	gut
6	TFE/HFP	N ₂ /p-Chlorstyrol	23	3000	
7	TFE/HFP	N ₂ /Xylol	33	2800	
8	TFE/HFP	N ₂ /Hexan	61	3400	
9	TFE/HFP	N ₂ /Tetrachlorkohlenstoff	50	4000	
10	TFE/HFP	N ₂ /Tetraisopropyltitanat	35	3600	gut
11	Polyvinyl- fluorid	N ₂ /Glycidylmethacrylat Kontrollprobe	38 75	3500 500	gut schlecht
12	Polyacrylnitril	N ₂ /Vinylacetat Kontrollprobe	36 75	4800 550	gut schlecht
13	Polyacrylnitril	N ₂ /Styrolsulfonsäure Kontrollprobe	37 75	4500 550	gut schlecht
14	Polyesterfolie	N ₂ /Methylmethacrylat Kontrollprobe	38 72	325 (bei 190° C gesiegelt)	
			(bei 190° C keine Siegelung)		
15	Polyäthylen	CO ₂ /Acrylnitril Kontrollprobe	45 82	2500 1000	gut schlecht
16	Regenerierte Cellulose	N ₂ /Glycidylmethacrylat Kontrollprobe	70 45	6 Sekun- den**) 2 Sekunden	
17	Polyvinyl- chlorid	CO ₂ /Acrylnitril Kontrollprobe	Oberflächenbenetzung keine Oberflächenbenetzung	3500 600	gut schlecht
18	Polyimid (PMDA/ POP)***)	N ₂ /Styrolsulfonsäure Kontrollprobe	Oberflächenbenetzung keine Oberflächenbenetzung	4000 550	gut schlecht
19	Polymethyl- methacrylat	N ₂ /Acrylnitril Kontrollprobe	Oberflächenbenetzung keine Oberflächenbenetzung	3000 600	gut schlecht
20	Cellulose- triacetat	N ₂ /Acrylnitril Kontrollprobe	— —	3500 500	— —

*) Tetrafluoräthylen-Hexafluorpropen-Mischpolymerisat.

**) Wachsstiftprüfung: Prüfling und Kontrollfolie werden mit einem Wachsstift markiert und in Wasser von 25 °C eingetaucht; darauf wird die Zeit bis zur Lösung des Wachses bestimmt.

***) Pyromellithsäuredianhydrid - Di-p-aminophenyläther.

Patentanspruch:

Verfahren zur Modifizierung der Oberflächeneigenschaften von geformten Polymerisatgebilden, bei dem die Oberfläche eines geformten Polymerisatgebildes der Einwirkung einer elektrischen Entladung in einer gasförmigen Atmosphäre unterworfen wird, dadurch gekennzeichnet, daß die gasförmige Atmosphäre im wesentlichen aus dem Dampf eines organischen Behandlungs-

mittels mit einem Dampfdruck von mindestens 1 mm Hg bei 60°C gebildet wird, wobei das Behandlungsmittel eine polymerisierbare organische Verbindung, eine nicht polymerisierbare organische Verbindung mit austauschbaren Wasserstoffatomen oder ein Perhalogenkohlenwasserstoff mit einer Dissoziationsenergie der Kohlenstoff-Halogenn-Bindung unterhalb 100 kcal ist und die Energie der elektrischen Entladung unterhalb 15 eV liegt.